

VÁLASZ

Dr. Tungler Antal, az MTA doktora bírálatára

Köszönetemet fejezem ki Tungler Antal professzor úrnak munkám alapos áttanulmányozásáért, gondolatébresztő kritikai észrevételeiért, valamint dolgozatomra vonatkozó pozitív véleményéért. Bírálom megjegyzéseire, észrevételeire és kérdéseire az alábbiakban válaszolok:

- 1. Bíráló megítélése szerint a dolgozat irodalmi összefoglalója túl tömörre sikeredett, különösen a tézisek szempontjából fontos, az irodalomban korábban elfogadott nézetek gyenge pontjainak részletesebb elemzését várta volna el.*

Az értekezésemben a heterogén katalízis három jelentős kutatási területét érintettem, amelyeken az elmúlt évtizedekben hatalmas ismeretanyag halmozódott fel. A korlátozott terjedelem és jobb érthetőség miatt az irodalmi összefoglalóban igyekeztem csak a dolgozat témájához szorosan kapcsolódó legfontosabb ismeretanyagot összefoglalni, kiemelve a még tisztázandó és kevésbé tisztázott kérdéseket. Saját eredményeim tárgyalásánál arra törekedtem, hogy azokat a korábbi ismeretek, nézetek tükrében mutassam be és új felismeréseimet (téziseimet) erre alapozzam. Ha a korábban elfogadott nézetek részletesebb elemzésére az irodalmi összefoglalóban adott esetben nem is került sor, ez a saját eredmények tárgyalásánál megtörtént.

- 2. Bíráló hiányolja az egyes részekben a kapott eredmények alapján felvethető katalizátorfejlesztési elképzeléseket.*

A dolgozatban közzétett alapkutatási eredmények elsősorban az érintett kutatási területeken felhalmozott ismeretek kiegészítését, pontosítását, adott esetben átértékelését szolgálták. Konkrét katalizátorfejlesztési elképzelések felvázolására jelen munka keretében nem vállalkoztam, bár a lehetséges irányok – főként a H-zeolit hordozós nemesfém katalizátorok és az NO metán redukálószerrel végzett szelektív katalitikus redukciójában aktív katalizátorok fejlesztése területén – a dolgozathoz kiolvashatók.

- 3. Bíráló véleménye szerint a dolgozat szerkesztése és a megértést szolgáló ábrák és táblázatok minősége megfelelő, azonban az eredmények és értékelésük fejezetet a jobb érthetőség kedvéért érdemes lett volna alaposabban tagolni, illetve megfelelő szövegkiemelésekkel áttekinthetőbbé tenni.*

Bíráló kritikáját elfogadva megjegyzem, igen nehéz feladat volt a heterogén katalízis kutatások e három nagy területén végzett kiterjedt kutatásaink olykor igen sokrétű eredményeit az eddigi ismereteink tükrében értékelni és a lehető legegyszerűbben és jól érthetően bemutatni. A dolgozat megírásakor annyiban óvatosan jártam el, hogy a beadás előtt két tapasztaltabb kollégám véleményét is kikértem és arra alapozva javítottam a dolgozat értelemzavaró részeit. Sajnálom, hogy ezután is maradtak nehezebben érthető részek a beadott munkában.

- 4. Bíráló az 1.1.3. tézis újszerűségét vitatja, mivel annak megállapítása termodinamikai törvényszerűségekből adódik, illetve azokkal összhangban lévő megállapításnak tekinthető.*

Említett tézis szerint kísérletileg igazoltuk, hogy a H-zeolitok magasabb hőmérsékleten gyengébb savak. Ez az állítás cáfolja azt a korábbi általános vélekedést, amely szerint a H-zeolitok Brönsted-sav centrumainak saverőssége a hőmérséklet emelkedésével növekszik. Ezt arra alapozták, hogy a hőmérséklet emelkedésével a proton mobilitása növekszik, ami nagyobb saverősségre kellene, hogy megnyilvánuljon. Lee és munkatársai (B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 2149-2152) infravörös spektroszkópiai mérésekkel ki is mutatták, hogy a Brönsted-sav centrumok mintegy egyharmada deprotonálódott, ha a hőmérsékletet szobahőfokról 873 K-re emelték. Ez egyértelműen a protonmobilitás növekedésére utal. A mi vizsgálataink viszont arra az eredményre vezettek, hogy ha a savcentrum valódi saverőssége növekszik is, a H-zeolit hexán reaktánssal szemben mutatott látszólagos saverőssége csökken. Ennek a jelenségnek a magyarázatát adja a tézispont magyarázó részében említett termodinamikai törvényszerűség (az adszorpció hő szükségzerű csökkenése az adszorpció hőmérséklet emelkedésével), amit azonban ezidáig nem hoztak összefüggésbe a látszólagos saverősséggel.

5. *Bíráló véleménye szerint a 2. tézis evidencia, továbbá kifejti, hogy az adott elv megvalósíthatósága (amikor a szilárd sav savasságának jellemzése használt bázis maga a reaktáns) erősen függ a reaktántól, s néha egyszerűbb a katalitikus vizsgálattal az aktivitás sorrendjét megállapítani, mint a saverősséget mérni.*

A kérdéses tézispont szerint a szilárd savkatalizátorok saverősségének adszorpció jellemzésével egyértelműen akkor jelezhető előre a katalizátor aktivitása egy savkatalizált reakcióban, ha a savasság jellemzésére használt bázis maga a reaktáns. Elismerem, hogy ez a jelentős általánosítást tartalmazó tézispont evidenciának látszik, azonban a dolgozatban ismertetett eredmények és a korábbi munkákban közölt eredmények arra utalnak, hogy ez egyáltalán nem magától értetődő megállapítás. A saverősség jellemzésénél ugyanis kulcskérdés, hogy az alkalmazott bázikus molekulára ugyanaz vagy legalább közel azonos közegethatások érvényesülnek-e a vizsgált katalizátorokon, mint ami a reakcióban vizsgált reaktáns molekulára. A vonatkozó szakirodalomban a legkülönbözőbb erős és gyenge bázisok alkalmazásával vizsgálták különféle szilárd savkatalizátorok savasságát és korreláltatták különböző savkatalizált reakcióban mutatott aktivitásukkal. A kapott korreláció rendszerint jó vagy megfelelő, különösen, ha szerkezetüket tekintve hasonló savkatalizátorokat vetnek össze, azonban a kapott eredmények gyakran értelmezhetetlenekké váltak, amikor a vizsgálatokat szerkezetileg jelentősen eltérő savkatalizátorokra is kiterjesztették. Erre mutatok be példát a dolgozatban is, amikor a különböző szerkezetű zeolitok saverősségi sorrendjét ammónia adszorpcióval határoztuk meg és ezt a saverősségi sorrendet korreláltattuk a hexán átalakítási reakcióban mutatott aktivitással. Az eredmények azt mutatták, hogy az ammóniaadszorpcióval meghatározott saverősségi sorrend nincs összhangban a zeolitok aktivitási sorrendjével, mert az ammónia bázisra más közegethatás érvényesül, mint a gyengébb bázis hexánra.

A reakciómechanizmus megismerésének egy mélyebb rétege a savasság és a katalitikus aktivitás kapcsolatának feltárása. Részben egyetértek Bírálóval abban, hogy lehetnek olyan esetek, amikor egyszerűbb katalitikus vizsgálattal aktivitási sorrendet megállapítani, mint savassági sorrendet mérni. Így viszont aligha szerzünk ismereteket a savas tulajdonságok és a savkatalizált reakciókban mutatott aktivitás összefüggéseiről. Meg kell jegyezni, hogy a katalitikus vizsgálattal meghatározott aktivitási sorrend a savassági sorrendre nézve akár

hibás következtetésekre is vezethet. A szilárd savkatalizátorok az adott savkatalizált reakcióban rendszerint gyorsan fáradnak, a katalizátorfáradás pedig annál gyorsabb, minél aktívabb az adott katalizátor a reakcióban. Ezért ha az aktivitásokat a katalizátor állandósult állapotában hasonlítjuk össze (amikor a konverzió már nem változik számottevően az időben), a kisebb kezdeti aktivitású katalizátor aktivitása is tűnhet nagyobbak. További nehézségeket okozhat, amikor gyengébb Brönsted-sav centrumokat igénylő reakciót vizsgálunk, ekkor ugyanis nem feltétlenül lesz kimutatható különbség a gyengébben savas centrumokat nagy számban tartalmazó és az erősebben savas centrumokat kis számban tartalmazó savkatalizátor aktivitása között.

6. A szelektív katalitikus NO redukció lejátszódására felvázolt reakciómechanizmust illetően Bíráló a kimutathatatlan nitrometán köztitermék feltételezésével kapcsolatban fejezi ki kételyeit.

Amint azt az irodalmi összefoglalóban kifejtettem (23-24. oldal), a leginkább elfogadott nézet szerint a metános redukcióban a felületi NO_x alakulatok és a metán reakciójában keletkező legvalószínűbb intermedier a nitrometán, amely további bomlási és átalakulási folyamatokban feltehetőleg izocianát, nitril, vagy NH_x felületi képződménnyé alakul. Ez utóbbi felületi képződményeket bizonyos körülmények között és bizonyos katalizátorok felületén lehetett azonosítani (lásd pl. [D20] és az abban hivatkozott közleményeket). A dolgozatban tárgyalt kísérletekben az alkalmazott katalizátorokon és reakciókörülmények között nem tudtunk sem nitrometán köztiterméket, sem abból származtatható más köztiterméket kimutatni, feltehetően azért, mert a fogyási reakciójuk nagy sebességi állandója miatti csekély felületi koncentrációjuk a detektálhatósági határ alatt lehetett. Annak ellenére, hogy ezeknek a korábban feltételezett intermediereknek a kialakulását nem tudtuk igazolni, véleményem szerint a 34. ábrán összefoglalt, a katalitikus mechanizmus bizonyos részleteire vonatkozó új felismeréseink helytállóak.

7. Bíráló tételes megjegyzéseire a következő válaszokat adom:

- A heterogén katalízissel kapcsolatos kifejezések leírásánál az MTA Kinetikai és Katalízis Munkabizottsága által jóváhagyott szabályzatot követtem, amely az átáramlásos katalitikus rendszereknél a „térsebesség”, illetve „téridő” (a térsebesség reciproka) kifejezést javasolja.
- Egyetértek Bírálóval abban, hogy a légfelesleg nem egyértelműen jó az üzemanyagfogyasztás csökkentésére. A dolgozatban (18. oldalon) azonban az üzemanyagfelhasználás gazdaságosságát említettem, mivel a benzin üzemű motoroknál a légfelesleg növelésével (jelenleg a katalizátor megfelelő működéséhez a levegő/üzemanyag tömegarányt 14,5 körüli értéken kell tartani) a motor hatásfoka bizonyos légfelesleg értékig jelentősen növekszik.
- Ahhoz, hogy a hexán átalakítási reakcióban a téridőt széles tartományban tudjuk változtatni, valóban 10 és 500 mg közötti katalizátormennyiséget töltöttünk a reaktorba (35. oldal). Megjegyzem, hogy a legnagyobb mennyiséget csak a legkevésbé aktív $\text{H}_2\text{Na-Y}(2,5)$ katalizátorból kellett használni, míg a többi vizsgált katalizátornál 10 és 100 mg közötti mennyiségeket használtunk. A katalizátorok betöltésénél ügyeltünk arra, hogy a katalizátorágy hossza az egyes méréseknél hozzávetőlegesen azonos (5-8 cm) legyen, így amikor kevés mintát kellett a reaktorba tölteni, a katalizátort inert kvarc

szemcsékkel hígítottuk a megfelelő ágyhossz, és így a közel azonos áramlási viszonyok biztosításához.

- A H-USY zeolit az Y-zeolitból, ún. ultrastabilizálással (magas hőmérsékletű gőzkezeléssel) előállított minta. A kezelés hatására alumínium képződmények lépnek ki a zeolitvázból, amelyek szilárdfázisú ^{27}Al MAS NMR vizsgálattal kimutathatók. A zeolitváz Si/Al arányának a változása hasonlóképpen, ^{29}Si MAS NMR vizsgálattal követhető nyomon (F. Lónyi, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 136 (1992) 566). A dolgozatban alkalmazott IR vizsgálat előnye, hogy ezzel a módszerrel az Y-zeolit kisebb méretű, ún. β -üregeiben elhelyezkedő savcentrumoknak a szerkezeti károsodás (dezaluminálódás) miatt bekövetkező hozzáférhetővé válása – az adszorbeálódó próbamolekula ill. feltehetően a reaktáns molekula számára is – kimutatható volt (46. oldal).
- Az 50. oldalon a diffúziós hatásokkal kapcsolatos rövid okfejtés arra vonatkozott, hogy az anyagtranszport szempontjából egydimenziós pórusrendszerű H-MOR zeolitnál – legalábbis kezdetben – nem lép fel diffúziós gátlás, mivel a kezdeti aktivitása összemérhető a hasonló pórusméretű, de háromdimenziós pórusszerkezetű H- β zeolit aktivitásával. Mivel a H-MOR zeolitban csak egy irányban futó párhuzamos csatornák állnak rendelkezésre a reaktánsok belépésére és a termékek kilépésére is, diffúziós gátlás alakulhat ki különösen az átalakulás későbbi szakaszában, amikor ezekben a csatornában képződő hidrogénben szegény depozitum (koks) csökkenti a csatornák átjárhatóságát.
- Ahhoz, hogy különböző katalizátorokon azonos konverziót érhesünk el, a térsebességet kívánt értékre kellett beállítani. A 4. táblázat egyes adatait úgy kaptuk, hogy a térsebességet a katalizátor bemérés változtatásával változtattuk. Erre a viszonylag kis aktivitású Y-zeolit mintáknál volt szükség, amelyeknél a többi katalizátorral azonos bemérésnél a betáplálási sebességet már nem lehetett volna tovább csökkenteni hasonló konverziós értékek eléréséhez.
- Az 52. és 53. oldalon valóban részben hasonló okfejtés szerepel, mint az irodalmi részben. Ezt az 5.1.2. fejezetben a H-zeolitok savassága és katalitikus aktivitása közötti meglehetősen bonyolult összefüggések tárgyalása miatt láttam szükségesnek.
- A TPD görbe csúcsmaximumának hőmérséklete, amennyiben a különböző mintákra teljesen azonos körülmények között határozzuk meg, nyilvánvalóan függ az adszorpciós hőtől, a kettő közötti arányosság leírására azonban nincs egyszerű összefüggés. A csúcshőmérsékletből a deszorpciós aktiválási energia meghatározására számos analízis módszert javasoltak, amelyek rendszerint bonyolult modellszámításokon alapulnak (J. L. Falconer, J. A. Schwarz, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 25 (1983) 141; N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969). Az így meghatározott deszorpciós aktiválási energia, amennyiben az adszorpció nem aktivált, azonosnak tekinthető az adszorpciós hővel.
- A 9. ábrán valóban reakciósor szerepel, míg az ábrafeliratban sajnos tévesen „ciklus”. (Az ábrát magyarázó szövegben már helyes.)
- A 3. táblázatban a különféle típusú és Si/Al arányú savas zeolitokra megállapított hexán adszorpciós adatok kielégítően jó korrelációt mutatnak az aktivitásokkal, habár ahogyan Bíráló is látja – kisebb diszkrepanciák még mutatkoznak. Véleményem szerint azért nem várható ennél is jobb korreláció, mert az aktivitás megállapításánál jobb híján a Brönsted-sav centrumok koncentrációjával számolunk, ami minden bizonnyal nem fedi pontosan a reakcióban ténylegesen résztvevő savcentrumok számát.

Feltételezhetően ugyanis nem minden savcentrum férhető hozzá és/vagy elegendően nagy sáverősségű a reakció lejátszódásához. A reakcióban ténylegesen résztvevő aktív savcentrumok aránya pedig az egyes mintákban változhat, számuk korrekt megállapítása azonban nem lehetséges.

- Sajnos a 79. oldalon a 2,2- és 2,3-dimetil-bután nevét helytelenül írtam.
- Elismerem, hogy a 114. oldal 3. bekezdés első mondata valóban triviálisnak hangzik. Valószínűleg annak kihangsúlyozására tartottam szükségesnek, hogy a spektrumban megjelenő, adszorbeált képződményekre jellemző sávok az adszorbeált reaktánsokból és a reakcióban keletkező adszorbeált termékből is származhatnak. Ezek megkülönböztetése nem mindig egyszerű feladat.

Végül ismételtlen megköszönöm Tungler Antal professzor úr bírálói munkáját, pozitív véleményét és hozzájárulását dolgozatom nyilvános védésre bocsátásához.

Budapest, 2017. május 2.

Lónyi Ferenc